

平成 30 年 6 月 14 日現在

機関番号：12608

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2016～2017

課題番号：16K14411

研究課題名(和文)高靱性と高強度の両立を目指すナノ・ミクロ階層構造設計のための微視的靱性強化機構

研究課題名(英文)Microscopic toughening mechanism toward the nano-micro hierarchical microstructural design for high toughness and high strength

研究代表者

若井 史博(Wakai, Fumihiro)

東京工業大学・科学技術創成研究院・教授

研究者番号：30293062

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,800,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ多結晶SiO₂スティショバイトの破壊誘起アモルファス化の発見から、結晶からアモルファスへの直接転移による新奇な靱性強化機構が提案された。本研究では、主としてナノ多結晶スティショバイトの強度と靱性を、寸法の異なるミクロ力学試験により解析した。最大曲げ強度は6.3GPaであった。この結果はスティショバイトのアモルファス化の臨界応力がジルコニアのマルテンサイト変態の臨界応力よりもはるかに大きいことを示した。亀裂進展抵抗曲線(R-曲線)はわずか数マイクロメートルの亀裂進展で急激に増加し、10.9MPa m^{1/2}に達し、強度と靱性を両立する靱性強化機構であることを実証した。

研究成果の概要(英文)：The finding of “fracture-induced amorphization” in nanocrystalline SiO₂ stishovite lead to a proposal of a new type of transformation toughening by the direct transition from crystal to amorphous state, which is different from the classical martensitic transformation of zirconia. Here, we investigated strength and toughness of nanocrystalline stishovite by using micro-cantilever beam specimens of different sizes. The maximum strength of 6.3 GPa gave the estimate of the lower bound of critical stress for amorphization, which was much higher than the critical transformation stress of zirconia. The crack growth resistance curve (R-curve) rose steeply with crack extension of only a few micrometers, and reached to a plateau value of 10.9 MPa m^{1/2}. The results clearly showed this novel toughening mechanism can achieve both excellent strength and toughness.

研究分野：無機材料：物性

キーワード：破壊靱性 強度 ミクロ力学試験 セラミックス ナノ結晶材料 靱性強化機構

1. 研究開始当初の背景

高強度、高靱性、損傷抵抗に優れたセラミックスを開発するには様々な空間スケールで作用する靱性強化機構を取り入れた微構造設計が必要である。セラミックスは脆性材料であるが、架橋や変態誘起相転移により靱性強化された窒化ケイ素やジルコニア等のエンジニアリングセラミックスは、破壊抵抗がき裂進展とともに増加するR - 曲線挙動を示す。しかし、これまでに知られている靱性強化機構はミクロスケールで有効であり、破壊抵抗の上昇には数 μm から数十 μm のき裂進展が必要であった。これまで、巨視的き裂(mm 寸法)や圧子圧入によるき裂(100 μm 寸法)により評価されてきたが、セラミックス部材中の内在欠陥は微小であり、高靱性と高強度の両立を目指す材料設計のためには10 μm 以下のき裂進展量に対するR - 曲線評価技術の開発が必要であった。

2014年に、ナノ多結晶(SiO_2)スティショバイトの高い破壊靱性の起源が破壊誘起アモルファス化にあることが西山宣正博士により発見された(Nishiyama, Wakai et.al. Scientific Reports 4, 6558 (2014))。スティショバイトとは二酸化ケイ素(シリカ, SiO_2)の高圧相である。クリストバライトや石英ではSi原子は4配位ですきまの多い結晶構造であるが、高圧相のスティショバイトでは6配位で密度が高く、酸化物としては最高の体積弾性率($B = 298 \text{ GPa}$)と硬さ($H = 33 \text{ GPa}$)をもつ。これより硬い材料はダイヤモンドと立方晶窒化ホウ素(cBN)しかない。ナノ多結晶スティショバイトは結晶粒が微細であるにもかかわらず優れた破壊靱性(13 $\text{MPa m}^{1/2}$)と硬さをもつセラミックスである。室温で準安定なスティショバイトはき裂先端の引張応力のため、破壊に誘起されたアモルファス化が起こり、破面に厚さ数十 nm 程度のアモルファス相が形成される。破壊誘起アモルファス化による靱性強化機構の発見は、ジルコニアの正方晶 - 単斜晶相転移による靱性強化機構以来、約40年ぶりのセラミックスの破壊力学における新しいブレイクスルーである。

2. 研究の目的

強靱で損傷抵抗性の高いセラミックスの開発には、マクロ・ミクロ・ナノスケールで作用する複数の靱性強化機構をうまく組み合わせるマルチスケール階層構造制御による材料設計が有望である。このためには、それぞれの空間スケールにおける靱性強化機構を評価する手法の開発が求められる。本研究では10 μm 以下のき裂進展量に対する破壊抵抗評価技術としてFIB加工によるマイクロカンチレバー試験片を用いた試験法を開発し、高硬度、高靱性材料であるナノ多結晶(SiO_2)スティショバイトなどに適用して破壊誘起アモルファス化による靱性強

化機構など、ナノスケールで作用する靱性強化機構の探索ならびに解明を行う。これをもとに、多様なセラミックスの高強度と高靱性の両立に向けた新奇な材料構造設計指針の確立を目指す。

3. 研究の方法

我々は収束イオンビーム(Focused Ion Beam, FIB)で加工したマイクロカンチレバー試験片を用いて、ナノ・ミクロスケールのき裂進展領域でのR - 曲線計測を行い、スティショバイトの靱性強化機構が1 μm 以下、ナノメートルスケールの微小なき裂進展でも有効であることを示した(Yoshida, Wakai et.al. Scientific Reports 5, 10993 (2015))。マイクロカンチレバー試験片の形状を図1に示した。

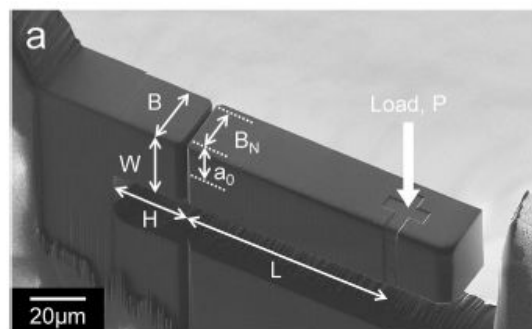


図1 R - 曲線測定用マイクロカンチレバー試験片

この微小試験による評価技術はナノメートルスケールで作用する靱性強化機構を探索する上で強力な道具となる。本研究では、主として、スティショバイトの破壊と強度、その原子レベルでの靱性強化機構を調べた。また、階層制御構造材料とみなせる歯のエナメル質やエアロゾルデポジション法で製造したセラミック薄膜などを対象として、ナノスケールで有効な靱性強化機構の探索を行った。

4. 研究成果

1) ナノ多結晶スティショバイトの強度と靱性

大きさの異なるマイクロカンチレバー試験片を用いて、ナノ多結晶スティショバイトの強度と靱性を調べた。図2に示すとおり、試験片寸法が小さくなるにつれて強度は増加し、最大強度は6.3GPaであった。荷重 - 変位曲線は直線で変態誘起塑性性は見られなかった。この値はスティショバイトのアモルファス化の臨界応力の下限を与えるものであり、スティショバイトの臨界応力はジルコニアのマルテンサイト変態の臨界応力(約1GPa)よりもはるかに高いことが示された。

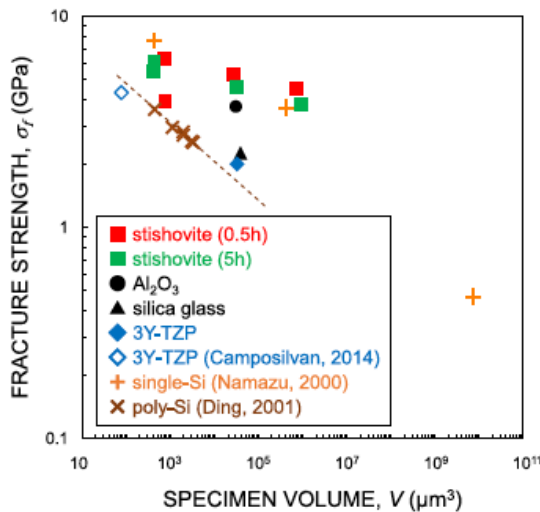


図2 ナノ多結晶スティショバイトの曲げ強度と試験片体積との関係

切り欠きを入れた試験片は安定破壊し、荷重-変位曲線から、破壊抵抗とき裂長さの関係である R-曲線を決定した(図3)。スティショバイトの R-曲線は数ミクロンのき裂進展で鋭く立ち上がり、 $10.9 \text{ MPa m}^{1/2}$ にまで到達して一定となった。変態強化機構の理論より臨界応力が高くなるにつれてき裂近傍の変態層の厚さは薄くなる。破壊抵抗の立ち上がりに要するき裂進展長さは変態層の厚さに比例するので、数 10 ナノメートルという薄い変態層が鋭い R-曲線の上昇の理由であると結論できた。脆く、小さな欠陥から破壊するセラミックスの強度信頼性の向上には、わずかなき裂進展で破壊抵抗が立ち上がることが重要であり、その点でスティショバイトは構造用セラミックスとして有望であることが示された。

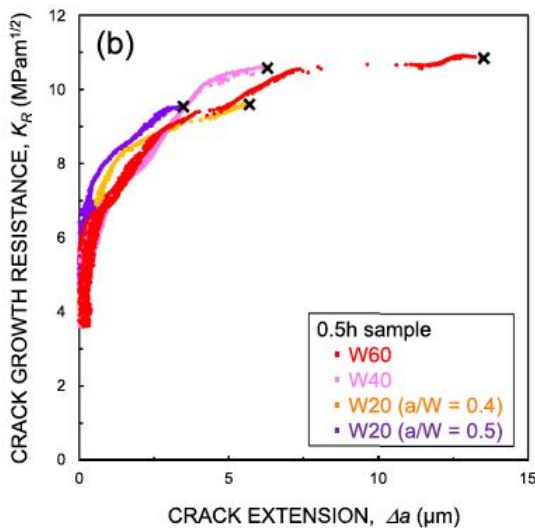


図3 スティショバイトの R-曲線

2) スティショバイトの高靱化に及ぼすき裂

つ偏向と粒子架橋の影響

ナノ多結晶スティショバイトの高靱性の原因として、破壊誘起アモルファス化以外の靱性強化機構が作用している可能性について、ビッカース圧子により導入したき裂を用いて、き裂偏向による靱性強化の効果を調べた。ナノ多結晶スティショバイトの平均偏向角は 13.2° であり、窒化ケイ素やジルコニア (3Y-TZP) のような多結晶セラミックスより小さく、リチウム-アルミノ-シリケート (LAS) ガラスと同程度であった(図4)。この結果より、き裂偏向はナノ結晶スティショバイトの靱性強化に寄与するかもしれないが、鋭く立ち上がる R-曲線の起源は、やはり破壊誘起アモルファス化によるものであることを示した。また、破壊靱性の粒径依存性より、架橋効果が靱性強化機構である可能性も否定された。破壊誘起アモルファス化による靱性強化の粒径依存性は、ジルコニアのマルテンサイト返答によるものとも異なった。超高压でのガラスの結晶化というナノ結晶スティショバイトの特殊な合成プロセスが残留応力、ひいては、臨界応力に影響し、ジルコニアのマルテンサイト変態と異なる挙動を示したことが示唆された。

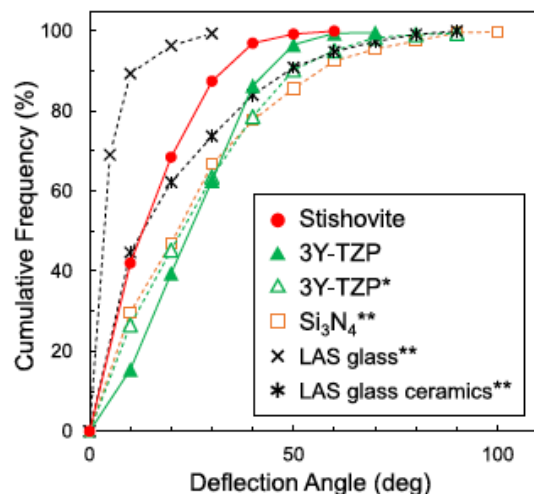


図4 ナノ多結晶スティショバイトと代表的なセラミックスにおけるき裂偏向角の累積分布関数

3) 分子動力学シミュレーションによるスティショバイトの臨界応力の推定

第一原理分子動力学シミュレーションを行い、スティショバイトのアモルファス化の臨界応力の理論値が 30 GPa 程度であることを推定した。実験的に臨界応力は 7 GPa 以上と極めて高いことが予測されており、これまでの力学試験による実験事実と矛盾のない結果が得られた。なお、シミュレーションは南カリフォルニア大学中野愛一郎教授、熊本大学下條冬樹教授、三澤賢明博士によってなされた。

4) エアロゾルデポジション法によるアルミナ薄膜の破壊靱性

多結晶アルミナ(Al_2O_3)の粒径をナノメートルスケールまで微細化した場合の破壊靱性をマイクロカンチレバー試験で調べた。試料としてエアロゾルデポジション(AD)法で作成したナノ結晶厚膜を用い、焼結法で作成したサブミクロン粒径材料と比較した。粒径が $0.1\mu m$ までは、粒径の減少とともに硬さが増加するHall-Petch則が見られた。さらにナノメートル領域まで微細化することにより硬さは低下し、逆Hall-Petch則が観察された。マイクロカンチレバー試験による破壊靱性は粒径の低下とともに大きく低下し、ナノメートル粒径ではガラスの破壊靱性に近づくことがわかった。なお、AD法によるアルミナ試料は産総研明渡純博士より提供を受けた。

5) 層状構造を有する生体材料の靱性強化機構

ヒト歯エナメル質はハイドロキシアパタイトからなる直径 $4-8\mu m$ のエナメル小柱が有機質に囲まれた配向構造をもつ。このエナメル小柱のマイクロカンチレバー試験片を作成し、破壊靱性試験を行った。R-曲線挙動が観察され、わずかに数 μm のき裂進展による破壊抵抗の急激な上昇を初めて見出した。なお、ヒト歯試料は東京医科歯科大山下仁大教授、野崎浩助教より提供を受けた。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計 3件)

- 1) K. Yoshida, N. Nishiyama, M. Sone, F. Wakai, Strength and toughness of nano-crystalline SiO_2 stishovite toughened by fracture-induced amorphization, *Acta Materialia* 124 (2017) 316-324. 査読有 DOI:10.1016/j.actamat.2016.11.014
- 2) K. Yoshida, N. Nishiyama, Y. Shinoda, T. Akatsu, F. Wakai, Evaluation of effects of crack deflection and grain bridging on toughening of nanocrystalline SiO_2 stishovite, *Journal of European Ceramic Society*, 37, 5113-5117 (2017). 査読有 DOI:10.1016/j.jeurceramsoc.2017.06.047
- 3) M. Misawa, E. Ryuo, K. Yoshida, R.K. Kalia, A. Nakano, N. Nishiyama, F. Shimojo, P. Vashishta, F. Wakai, Picosecond amorphization of SiO_2 stishovite under tension, *Science Advances*, 3, 1-7 (2017) 査読有 DOI:10.1126/sciadv.1602339

[学会発表](計 8件)

- 1) K. Yoahis, F. Wakai, N. Nishiyama, Microscopic R-curve behavior and fracture strength of nanocrystalline stishovite toughened by fracture-induced amorphization, Gordon Research Conference, Solid State Studies, 2016年7月31日~8月5日, Mount Holyoke College, South Hadley, MA, USA.
- 2) K. Yoshida, F. Wakai, N. Nishiyama, Microscopic R-curve behavior and fracture strength of nanocrystalline stishovite toughened by fracture-induced amorphization, 6th International Congress on Ceramics, 2016年8月21日~8月25日, Dresden, Germany.
- 3) K. Yoshida, N. Nishiyama, M. Sone, F. Wakai, Large Increase in fracture resistance of nano-crystalline stishovite made from silica glass, CerSJ-GOMD Joint Symposium on Glass Science and Technologies, 2016年11月13日~2016年11月15日, Kyoto University, Yoshida Campus.
- 4) 吉田貴美子, 西山宣正, 若井史博, 高硬度・高靱性ナノ多結晶スティショバイトの微細組織と機械的特性, 粉体粉末冶金協会平成28年度秋季大会, 2016年11月9日~11月11日, 東北大学青葉山大学.
- 5) 吉田貴美子, 西山宣正, 曽根正人, 若井史博, マイクロカンチレバー試験片による高硬度・高靱性ナノ多結晶スティショバイトの破壊抵抗及び強度評価, マルチスケール材料力学シンポジウム, 2016年5月27日, 富山大学五福キャンパス.
- 6) 関根理沙子, 吉田貴美子, 篠田豊, 赤津隆, 曽根正人, 明渡純, 若井史博, ナノメートル領域までのアルミナの破壊靱性の粒径依存性, 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム, 2016年9月7日~9月9日, 広島大学東広島キャンパス.
- 7) 吉田貴美子, 西山宣正, 若井史博, 高圧相 SiO_2 (スティショバイト)の破壊誘起アモルファス化による新奇高靱化機構の解明, 日本セラミックス協会第29回秋季シンポジウム 2016年9月7日~9月9日, 広島大学東広島キャンパス.
- 8) F. Wakai, K. Yoshida, M. Sone, N. Nishiyama, Micro-mechanical test method for searching toughening mechanisms operating at nanoscale, 15th Conference and Exhibition of the European Ceramic Society, 2017, Budapest, Hungary.

〔図書〕(計 0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
出願年月日：
国内外の別：

取得状況(計 0件)

名称：
発明者：
権利者：
種類：
番号：
取得年月日：
国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

若井 史博 (Wakai, Fumihiro)
東京工業大学・科学技術創成研究院・教授
研究者番号：30293062

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

()